

بررسی کارایی نانوذرات سیلیکون در جذب اسیدهیومیک موجود در آب

محمد ملکوتیان^{۱*}، لاله راننده کلانکش^۲

دریافت: ۹۱/۰۴/۲۰

پذیرش: ۹۱/۰۷/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: موادهیومیکی در آب شرب با کلرین واکنش داده و تشکیل ترکیبات سرطان‌زا می‌نمایند. از میان روش‌های مختلف برای جداسازی اسیدهیومیک از آب‌های سطحی، فرایند جذب در زمره روش‌هایی است که به علت اقتصادی و ساده بودن توجهات زیادی را بخود جلب کرده است. این تحقیق با هدف بررسی کارایی نانوذرات سیلیکون در جذب اسیدهیومیک موجود در آب انجام گرفت.

روش بررسی: مطالعه تجربی است که بر روی نمونه سنتتیک و سپس بر روی نمونه واقعی آب خام تصفیه‌خانه زرینه رود تبریز انجام گرفت. نمونه‌برداری بروش نمونه‌برداری لحظه‌ای انجام گرفت. پس از تعیین کیفیت شیمیایی و میانگین اسیدهیومیک نمونه خام، اثر pH، مقدار جاذب و زمان‌های مختلف بر روی حذف اسیدهیومیک مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه هر یک از پارامتر تعیین گردید. بمنظور درک بهتر فرایند جذب، ایزوترم‌ها و سینتیک جذب بررسی شد. غلظت اسید هیومیک و TOC بترتیب با استفاده از اسپکتروفتومتر (Schimadzu/UV-۱۸۰۰, made in japan) در طول موج ۲۵۴ nm و دستگاه TOC متر SHIMADZU مدل TOC-VCSH اندازه‌گیری شد. برای تجزیه تحلیل داده‌ها از نرم افزار spss و آماره رگرسیون استفاده شد.

یافته‌ها: بیشترین درصد حذف اسید هیومیک در pH=۴، و زمان ماند ۱۰ min و کاربرد مقدار جاذب ۰/۲۵ g/L برای محلول‌های سنتتیک و واقعی به ترتیب با راندمان ۸۸/۴٪ و ۸۱/۸٪ بدست آمد. نتایج نشان داد، جذب اسیدهیومیک از ایزوترم فروندلیچ و سرعت آن از سینتیک درجه دوم بترتیب با ضریب همبستگی ۰/۸۱۷۲ و ۰/۹۹۳۶ پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: گرچه میزان حذف در محلول‌های واقعی با محلول‌های سنتتیک بعلت تداخل عوامل مداخله‌گر در آب‌های طبیعی کمتر بود ولی در مجموع با توجه به درصد بالای حذف اسیدهیومیک در شرایط بهینه می‌توان روش مذکور را بعنوان یکی از روش‌های کارآمد برای حذف اسیدهیومیک مطرح نمود.

واژگان کلیدی: اسیدهیومیک، نانوذره سیلیکون، ایزوترم جذب

۱- (نویسنده مسئول): دکتری بهداشت محیط، استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشکده

بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان
email: m.malakootian@yahoo.com

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی

کرمان، کرمان

شایع‌ترین آمفی‌فیلیک ((Amphiphilic) دارای یک سر قطبی و یک سر غیر قطبی) در منابع آب‌های سطحی، مواد آلی طبیعی (Natural Organic Mater) اند (۱). NOM ها با ضد عفونی‌کننده‌های کلره واکنش داده و تولید مواد جانبی گندزدایی (By Disinbaction Product) را می‌نمایند (۲). قسمت اعظم NOMها را مواد هیومیکی (اسید فولیک و اسید هیومیک) تشکیل می‌دهند. اسید هیومیک یکی از ترکیبات اصلی مواد هیومیکی است. قسمت اصلی مواد آلی طبیعی، ۳۰-۴۰٪ مواد آلی طبیعی قابل حل (Disolved Organic Mater) ۹٪ از کربن آلی محلول (Disolved Organic Carbons) و ۴۰-۶۰٪ از کل کربن آلی (Carbon Organic Total) را در آب‌های سطحی تشکیل می‌دهند (۳-۵). اسید هیومیک‌ها شامل اسکلتی از الکیل و واحدهای آروماتیک با گروه‌های واکنش‌پذیر متفاوت چسبیده به آن مثل اسید کربوکسیلیک، هیدروکسیل و گروه‌های کوئین است (۱). این ترکیبات به سه دلیل در سیستم‌های آبی مهم هستند: باعث ایجاد رنگ در آب، ترکیب با فلزات و آلاینده‌های آلی مثل حشره‌کش‌ها و بسیار مهم‌تر باعث تولید پیش‌سازهای ترکیبات هالوژنه جهش‌زا در آب می‌شوند (۷و۶). هیومیک اسیدها در آب‌های طبیعی که غلظت آنها به ۱-۵۰ mg/L برسد تاثیرات منفی بر جا می‌گذارد (۸). روش‌های زیادی برای حذف اسید هیومیک وجود دارد از جمله این روش‌ها: کوآگولاسیون شیمیایی، جداسازی به وسیله فیلتر و اکسیداسیون پیشرفته و جذب را می‌توان نام برد (۴). جذب روش تایید شده برای حذف اسید هیومیک در آب بدلیل سادگی و کم هزینه بودن است (۲و۴). بین سطح نانو اکسیدها و اسید هیومیک تبادلاتی وجود دارد. اندازه ذرات، مشخصه مهمی برای جذب اسید هیومیک بر روی نانو اکسیدها است. در ایرلند شمالی در آب‌های خام پیش تصفیه شده، مواد هیومیکی با کوآگولاسیون و فلوکولاسیون به وسیله سولفات آلومینیوم حذف می‌شود که باعث ایجاد دو مشکل اساسی شده است: باقی گذاشتن لجن با آلومینیوم بالا که نیاز به دفع دارد و بالا رفتن غلظت آلومینیوم در آب تصفیه شده به بیشتر از ۰/۰۲ mg/L که بیشتر از حد مجاز توصیه شده توسط سازمان جهانی بهداشت است (۶). Liang و همکارانش در سال ۲۰۱۱ در ژاپن، جذب اسید هیومیک را به وسیله چهار نوع از نانو اکسیدها $[ZnO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2]$ مورد آزمایش قرار داده و مشاهده کردند که بین جذب اسید هیومیک و pH رابطه وجود دارد (۹). مطالعه‌ای که در U.S.A در سال ۲۰۱۰ توسط Liu و همکاران انجام گرفت نشان داد که نانوذرات سیلیکون پوشیده شده بر روی فیلتر همراه با کلسیم حذف اسید هیومیک را تشدید می‌کند (۱۰). طی مطالعه انجام شده توسط

Majewski در سال ۲۰۰۷ در استرالیا نتیجه شد که فیلترهای پوشیده شده با نانوذرات سیلیکون به طور موثری آلودگی‌های آلی را از بین می‌برد (۱۱). مطالعه‌ای که توسط Hizal و همکارش در سال ۲۰۰۶ در ترکیه انجام شد نشان داد که خاک‌های معدنی که حاوی سیلیکون هستند توانائی جذب فلزات سنگین همراه با اسید هیومیک را دارا هستند (۱۲). Mortguchi و همکاران در ژاپن در سال ۲۰۰۵ از فلزات اصلاح شده با نانوذرات سیلیکون برای حذف اسید هیومیک استفاده گردید (۱۳). طی مطالعه‌ای که توسط Luo و همکارانش در سال ۲۰۰۷ در چین انجام گرفت نشان داد که موادی که از طبیعت به دست می‌آیند پتانسیل بالایی برای جذب با توجه به هزینه پایین آن دارند (۱۴). در این میان SiO_2 به عنوان جزء اصلی خاک است که به علت نداشتن سمیت به عنوان ماده پایه برای رشد باکتری‌ها استفاده می‌شود. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که نانو ذرات SiO_2 می‌تواند به عنوان جاذب برای حذف آلودگی‌های طبیعی و یون‌های فلزی مطرح باشند (۳). در تحقیق حاضر کارایی نانو ذرات سیلیکون در جذب اسید هیومیک از آب مورد بررسی قرار گرفته است. پس از تعیین کیفیت شیمیایی نمونه آب واقعی، اثرات pH، دز جاذب و زمان در میزان جذب بررسی شده است و همچنین با استفاده از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ، ایزوترم جذب مورد ارزیابی قرار گرفته و نیز داده‌های حاصل از مطالعات ثابت تعادل با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ و مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تحقیق تجربی است که در بازه زمانی خردادماه لغایت مهرماه سال ۹۰ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان بر روی نمونه واقعی و سینتیک به طور همزمان انجام گرفت. جاذب SiO_2 در اندازه ۱۰ nm، سطح ویژه $600 \text{ m}^2/\text{g}$ با خلوص ۹۹/۹٪ و چگالی $2.1 > 0$ و نمک سدیم اسید هیومیک از شرکت Aldrich تهیه گردید. نمونه واقعی آب از قسمت آبگیر تصفیه‌خانه زرینه رود تبریز (قبل از تصفیه) با روش نمونه برداری لحظه‌ای جمع‌آوری و در دمای 4°C در شیشه‌های قهوه‌ای تیره به آزمایشگاه منتقل شد. برای اندازه‌گیری میزان اسید هیومیک در آب از دستگاه اسپکتروفتومتر (Schimadzu/UV-1800, made in japan) با طول موج ۲۵۴ nm standard (method) استفاده گردید. برای تعیین pH از pH متر (EDT-RE۳۵۷) pH METER استفاده شد. برای تعیین TOC از دستگاه Microprocessor استفاده شد. و برای تعیین TOC از دستگاه SHIMADZU مدل TOC-VCSH استفاده شد. برای همزدن نمونه‌ها از شیکر مغناطیسی استفاده شد. در ابتدا میزان اسید

آزمایشات تعیین مقدار بهینه جاذب

مقدار جاذب مختلف (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱) گرم به ۱ لیتر از نمونه که در pH بهینه تنظیم شده، اضافه شد. آزمایشات با یکسان بودن سایر شرایط انجام شد و بعد از عبور از صافی ۰/۴۵ μm میزان جذب با دستگاه خوانده شد. آزمایش سه بار تکرار گردید. نتایج بر اساس میانگین این تکرارها گزارش شد.

آزمایشات تعیین زمان بهینه

در این مرحله زمان متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شدند. میزان جذب اسید هیومیک در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ min، ۱۰ و با pH مقدار جاذب بهینه تعیین شده در مراحل قبل و یکسان بودن سایر شرایط بررسی شد. و بعد از عبور از صافی ۰/۴۵ μm میزان جذب خوانده شد سه بار آزمایش تکرار و نتایج بر اساس میانگین این تکرارها گزارش گردید.

کلیه آزمایشات فوق تحت شرایط یکسان بر روی نمونه آب تصفیه‌خانه زرینه رود نیز انجام گرفت. نمونه‌برداری و آزمایشات بر اساس روش‌های مندرج است (۱۷).

آزمایش ایزوترم‌های جذب

آزمون‌های لازم برای بررسی ایزوترم جذب با انتخاب شرایط پایه ۲۰ ± ۲ °C، pH برابر ۴ و مقادیر و زمان ۴۵ min مقدار اسید هیومیک ۳/۳۶ mg/L، با استفاده از غلظت‌های مختلف جاذب (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱) g/L انجام شد.

مطالعات سینتیکی

مطالعات تعادلی در یک ارلن مایر به حجم ۱۰۰۰ mL حاوی ۳/۳۶ mg/L غلظت اولیه اسید هیومیک و مقدار جاذب ۰/۲۵ g/L و pH برابر ۴ در زمان‌های (۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ min) انجام گرفت. سپس نمونه‌ها جداسازی و آنالیز شد و ظرفیت جذب با استفاده از معادله ۲ تعیین گردید.

$$Q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{M} \quad (2)$$

ظرفیت جذب با استفاده از معادله ۲ به دست آمد.

مقدار اسید هیومیک جذب شده در واحد جرم جاذب، C_i عبارتست از غلظت اولیه اسید هیومیک، C_t غلظت ثانویه اسید هیومیک در زمان t ، V عبارتست از حجم محلول و M جرم جاذب.

هیومیک آب طبیعی تعیین و از محدوده آن برای تهیه محلول‌های سنتتیک استفاده گردید. شرایط بهینه از نظر pH، مقدار جاذب نانوذره سیلیکون و زمان با تهیه محلول سنتتیک تعیین و تمامی آزمایشات با محلول‌های طبیعی با همان غلظت‌ها کنترل گردید. به منظور جلوگیری از هر گونه خطا کلیه ظروف مورد استفاده اسیدشویی و نهایتاً با آب مقطر یون‌زدایی شده شستشو شد. در انتها درصد حذف اسید هیومیک و ایزوترم‌های جذب به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد. C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه اسید هیومیک در محلول و غلظت اسید هیومیک بعد از انجام آزمایش هستند:

$$R = (C_0 - C_e / C_0) * 100 \quad (1)$$

آزمایشات کیفیت شیمیایی آب

نمونه آب خام از قسمت آبگیر تصفیه‌خانه زرینه رود برداشته شد. و تحت شرایط استاندارد به آزمایشگاه منتقل گردید. pH (با استفاده از دستگاه pH متر)، هدایت الکتریکی (با استفاده از کندانکتیویت متر)، سختی کل (با استفاده از روش کمپلکسومتری یا حجم سنجی)، کلرور (آرژاتومتری)، سولفات (با استفاده از روش تیترومتری)، کل جامدات محلول و اسید هیومیک (با استفاده از جذب اسپکتوفتومتری) و TOC (با استفاده از دستگاه TOC متر SHIMADZU مدل SHIMADZU TOC-VCSH) اندازه‌گیری شد (۱۵ و ۱۶).

آزمایشات TOC

جهت انجام آزمایش TOC بر روی نمونه‌های جمع‌آوری شده از دستگاه TOC متر SHIMADZU مدل VCSH-TOC استفاده شد. روش مورد استفاده Combustion-infrared بوده که TOC را با استفاده از سیستم تشخیص مادون قرمز مورد آنالیز قرار می‌دهد.

آزمایشات تعیین pH بهینه جذب

یک لیتر از نمونه آب خام حاوی ۰/۵ g/L از نانوذره سیلیکون در سه pH متفاوت ۴، ۶، ۸ با استفاده از محلول‌های NaNO_3 و ۰/۱N HCl تهیه شد. نمونه‌های تهیه شده با یکسان بودن سایر شرایط مانند: دمای محیط (۲۰ ± ۲ °C) و میانگین غلظت اولیه اسید هیومیک (۳/۳۶ mg/L) در لوله‌های پلی اتیلن سانتریفیوژی ریخته و به مدت ۴۵ min در همزن مغناطیسی با دور ۲۰۰ rpm قرار داده شد. پس از عبور از صافی‌های ۰/۴۵ μm خوانده و میزان اسید هیومیک محاسبه و سه بار تکرار شد. نتایج براساس میانگین این تکرارها گزارش گردید.

دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و معادلات سینتیک با استفاده از معادلات جدول ۱ برای بررسی نتایج تجربی مدل شده است. پارامترهای اصلی معادلات مذکور طبق جدول ۳ تعیین گردید.

یافته‌ها

آزمایشات کیفیت شیمیایی آب

خصوصیات آب خام ورودی به تصفیه‌خانه آب زرینه رود که تمام نمونه‌های آب خام از آن انتخاب گردیدند، در جدول ۲ خلاصه شده است. این پارامترها (در بازه زمانی مرداد و لغایت مهر ۹۰) اندازه‌گیری شده است.

اثر pH محلول بر میزان جذب اسید هیومیک
 نتایج مربوط به درصد حذف اسید هیومیک در pHهای مختلف و زمان ۴۵ min برای محلول سنتتیک و نمونه واقعی در نمودار ۱ آمده است. با توجه به نمودار مذکور حذف اسید هیومیک آب طبیعی در pH برابر ۴ بعد از ۴۵ min با راندمان ۴۸٪ از بیشترین راندمان حذف برخوردار بود. و در همین شرایط راندمان حذف در محلول سنتتیک ۵۵٪ بود. بین جذب اسید هیومیک و pH رابطه عکس وجود دارد و با افزایش pH میزان جذب اسید هیومیک توسط جاذب کاهش می‌یابد.

جدول ۱: معادلات مربوط به ایزوترم‌های مورد بررسی

نوع ایزوترم	فرم خطی
فروندلیچ	$\log q_t = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e$ $q_t = k_f c_e^{\frac{1}{n}}$
لانگمیر ۱	$\frac{c_e}{q_e} = \left[\frac{1}{k_l q_m} \right] + \frac{c_e}{q_m}$ $q_e = \frac{q_m k_l c_e}{1 + k_l + c_e}$
لانگمیر ۲	$\frac{1}{q_m} = \frac{1}{q_m} + \left[1 + \frac{1}{q_m k_l} \right] + \frac{1}{c_e}$
سنتتیک شبه درجه اول	-----
سنتتیک شبه درجه دوم	-----

جدول شماره ۲: میانگین غلظت پارامترهای کیفیت شیمیایی آب خام ورودی به تصفیه‌خانه زرینه رود در بازه زمانی مرداد لغایت مهر ۹۰

اسید هیومیک	TOC	کل جامدات محلول	سولفات	سولفید	کلرور	سختی منیزیم	سختی کلسیم	سختی کل	هدایت الکتریکی	pH	پارامتر
۳/۳۶	۵/۹۰	۲۰۰	۲۴	۲	۲۰	۷۰	۱۱۰	۱۸۰	۲۲۰	۷/۹	میانگین
۳/۴۰	۶/۱۰	۲۰۸	۲۵	۲/۲	۲۱/۵	۷۳	۱۱۳	۱۸۳	۲۲۵	۸/۲	ماکزیمم
۳/۳۲	۵/۷	۱۹۲	۲۳	۱/۸	۱۸/۵	۶۷	۱۰۷	۱۷۷	۳۱۵	۷/۶	مینیمم
۰/۴	۰/۲	۸	۱	۰/۲	۱/۵	۳	۳	۳	۵	۰/۳	انحراف معیار
میلی گرم در لیتر			میلی گرم در لیتر (CaCO ₃)			میلی گرم در لیتر		μs/cm		حد اندازه گیری	

* برحسب میلی گرم در لیتر
 ** برحسب میلی گرم در لیتر (CaCO₃)
 *** برحسب μs/cm

اثر مقدار جاذب بر میزان جذب اسید هیومیک

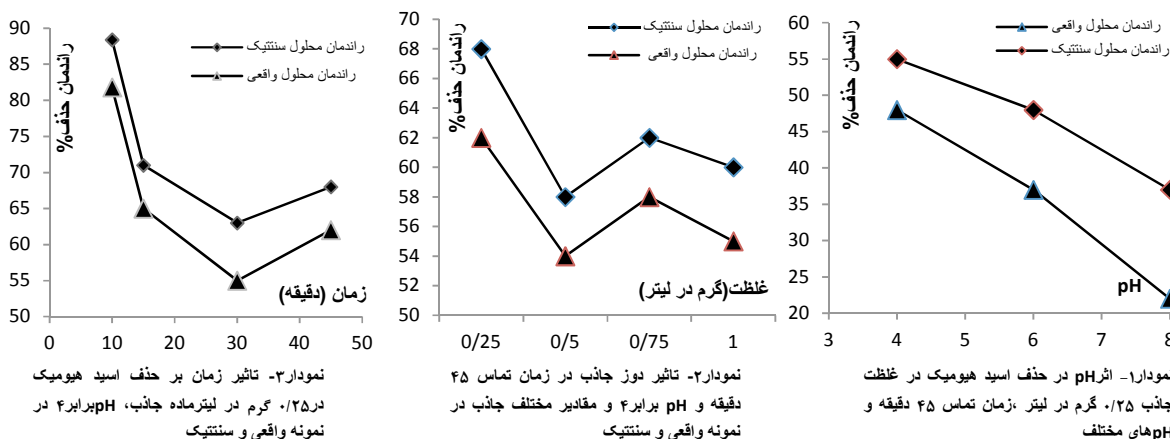
نتایج حاصل از تاثیر مقادیر مختلف ماده جاذب (سیلیکون) (۰/۲۵)، (۰/۷۵، ۰/۵) g/L بر حذف اسید هیومیک در محلول سنتتیک و آب طبیعی در pH برابر ۴ و زمان ۴۵ min در نمودار ۲ انعکاس داده شد. غلظت بهینه نانو ذره سیلیکون به میزان ۰/۲۵ g/L تعیین گردید.

با افزایش غلظت نانو ذره به ۰/۵ g/L میزان حذف اسید هیومیک کاهش می‌یابد و با افزایش به ۰/۷۵ g/L میزان جذب نسبت به ۰/۵ g/L افزایش و نسبت به ۰/۲۵ g/L کاهش یافت. در این مرحله از آزمایش در مقدار بهینه جاذب ۶۸٪ از اسید هیومیک موجود در نمونه سنتتیک و ۶۲٪ در نمونه واقعی حذف گردید.

اثر زمان بر میزان جذب اسید هیومیک

توسط نانوذره سیلیکون در ۰.۱ دقیقه اول بالاترین سرعت را داشته و به ۸۱/۸٪ رسید و پس از آن روند صعودی داشته به طوری که در ۰.۳ دقیقه به حالت تعادل رسیده و با اختلاف اندک در دقیقه ۴۵ ثابت ماند. در همین شرایط در ارتباط با نمونه سنتتیک مقدار جذب برابر با ۸۸/۴٪ بود.

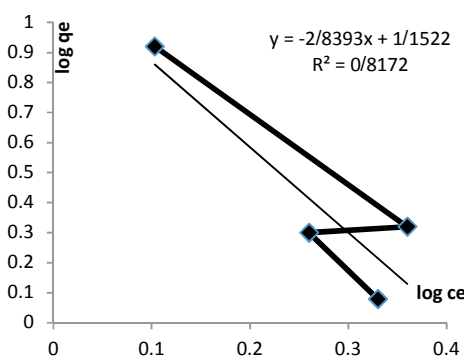
نتایج حاصل از تغییرات حذف اسید هیومیک در زمان های مختلف (۴۵ و ۱۰، ۱۵، ۳۰ دقیقه) و مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم در لیتر و pH برابر ۴ در نمودار ۳ نشان داده شده است، نرخ جذب در مراحل اولیه سریع و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته است و پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت مانده است. جذب اسید هیومیک



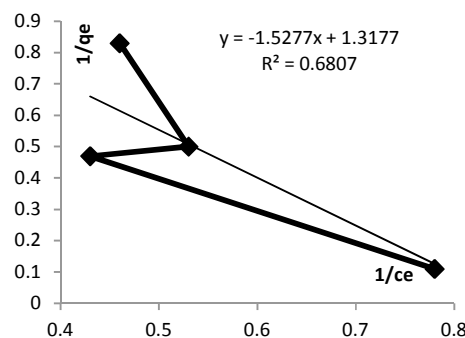
آزمایش ایزوترم های جذب

به نتایج حاصله مشاهده می شود که جذب اسید هیومیک بر روی نانو ذره سیلیکون از ایزوترم فروندلیچ ($Q > 0.8046$) تبعیت می کند.

نتایج حاصل از آزمایشات جذب استخراج و با استفاده از آن منحنی های ایزوترم رسم شد که در منحنی ۴ و ۵ آمده است. با توجه



نمودار ۴: ایزوترم فروندلیچ حاصل از آزمایشات جذب (pH برابر ۴، مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم در لیتر، غلظت ورودی اسید هیومیک ۳/۳۶ میلیگرم در لیتر و دمای 22 ± 1 و زمان های مختلف) بر روی نمونه سنتتیک



نمودار ۴: ایزوترم لانگمیر حاصل از آزمایشات جذب (pH برابر ۴، زمان ۴۵ دقیقه، غلظت ورودی اسید هیومیک ۳/۳۶ میلیگرم در لیتر و دمای 22 ± 1 و غلظت های مختلف جاذب) بر روی نمونه سنتتیک

در نتایج تحقیق pH بهینه برای حذف اسید هیومیک pH اسیدی تعیین گردید. اسید هیومیک در pH های اسیدی از حلالیت بالایی برخوردار بوده و در نتیجه بر روی جذب آن تاثیر می‌گذارد. pH بر روی دانسیته سطحی و در نتیجه نیروی چسبندگی ذرات تاثیرگذار است.

در فرایند جذب OH^- و H^+ دو یون مسئول و تعیین‌کننده برای بار سطحی است (۳). در pH های ۳ و > 3 سطح سیلیکا دارای بار مثبت است. اما در pH های بالاتر در نتیجه جدا شدن جاذب SiO_2 از OH^- ، H^+ در محیط افزایش پیدا کرده و در واقع خاصیت واجذبی پیدا می‌کند. که با افزایش گروه‌های دارای بار مثبت نظیر Ca^{2+} ، Mg^{2+} می‌توان در pH های قلیایی بار مثبت به سیلیکا داد و باعث اصلاح خاصیت واجذبی سیلیکون می‌شود (۱۳). خاصیت جذب به تعداد گروه‌های سیلانول (گروه‌های هیدروکسیل) موجود در سطح سیلیکا و خاصیت واجذبی به ترکیب یون‌های محلول و خاصیت فیزیکوشیمیایی ماکرومولکول‌های (Nom) بستگی دارد (۱۸ و ۱۹). مطالعات نشان داده است که در صورت اضافه کردن الکترولیت به آب خاصیت حذف اسید هیومیک در آب افزایش می‌یابد و بالاترین میزان جذب در pH برابر ۶ حاصل می‌شود که مطابق با نتیجه این تحقیق که بالاترین حذف در pH برابر ۴ مشاهده گردید نیست (۲۰).

اثر مقدار جاذب

افزایش مقدار جاذب کارایی حذف اسید هیومیک را کاهش می‌دهد این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است. افزایش دوز جاذب و تجمع آنها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مراحل انتشار آلاینده در سطح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجاد شده میان ملکول‌های آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب سطوح جاذب بصورت غیر اشباع استفاده شده و تمام ظرفیت‌های آن بصورت بهینه استفاده نمی‌گردد. که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده جذب شده است (۲۱). که با نتایج بدست آمده از مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۵ توسط Moriguchi و همکاران در ژاپن از فلزات اصلاح شده با نانوذرات سیلیکا برای حذف اسید هیومیک استفاده کردند، مطابقت دارد (۱۳). Liang و همکاران در سال ۲۰۱۱ در ژاپن، در استفاده از جاذب SiO_2 برای حذف اسید هیومیک استفاده

کرده و مقدار بهینه نانو ذره برای حذف 0.5 g/L بدست آمد که به نظر می‌رسد این تفاوت به علت خصوصیات شیمیایی متفاوت آب و شرایط آزمایشگاهی متفاوت است (۹). این مطلب موید دلیل تفاوت در نتایج راندمان حذف اسید هیومیک در محلول سنتتیک و نمونه آب طبیعی با توجه به کیفیت شیمیایی آب است.

اثر زمان تماس

چنانچه در نمودار ۳ دیده می‌شود بین زمان تماس و حذف اسید هیومیک رابطه عکس وجود دارد. به طوری که با افزایش زمان، جذب کاهش می‌یابد. مطالعه‌ای که توسط Rostamian و همکاران در سال ۲۰۱۱ در ایران بر روی بررسی کارایی نانوذره سیلیکون در حذف فلزات سنگین از آب انجام گرفت نشان داد که در ابتدای فرایند جذب، یعنی ۱۰ دقیقه اول بالاترین میزان جذب حاصل می‌شود. آنان در توجیه این مطلب از عازن داشتند که کینتیک جذب وابستگی بالایی به سطح جذب دارد در دقایق اولیه بالاترین سطوح آزاد در دسترس جاذب وجود دارد. که با نتایج به دست آمده در این تحقیق مطابقت دارد (۲۲). در مطالعه دیگری که توسط Mahmoud و همکاران در سال ۲۰۱۱ در مصر از نانو ذرات سیلیکا به همراه اسپرژیلوس غیر فعال شده برای حذف کادمیوم استفاده گردید، نشان داد که زمان جذب به ظرفیت جاذب و زمان تعادل، بستگی دارد و بیشترین جذب در آزمایشات جذب در ۳۰ دقیقه اول اتفاق می‌افتد (۲۳). در مطالعه‌ای که توسط Moriguchi و همکاران در سال ۲۰۰۵ در ژاپن انجام گرفت از روش اصلاح شده SiO_2 برای جذب اسید هیومیک استفاده گردید. و در طی ۱۵ دقیقه اولیه کمترین میزان جذب را نشان داد که این عکس نتایج به دست آمده در این مطالعه است و اعلام کردند که در صورت استفاده از اصلاح‌کننده جذب نیاز به زمان بیشتری نسبت به حالت عادی برای کامل شدن جذب بر روی خلل و فرج سطح سیلیکا خواهد بود (۱۳).

ایزوترم جذب

ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جسم حل‌شونده را تشریح می‌کند. تحلیل ایزوترم جذب به منظور دستیابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم است (۲۴). مدل فروندلیچ به صورت فیزیکی توصیف قابل اعتمادتری جهت جذب آلاینده‌ها بر روی مواد آلی ارائه می‌کند که این موضوع می‌تواند به دلیل حضور باندهای جذبی مختلف بر روی مواد آلی باشد (۲۵). داده‌های نمودار ۵ و ۶ نشان می‌دهد که ایزوترم فروندلیچ بعلاض ضریب همبستگی بالای بدست آمده $(R_p = 0.8172)$ نسبت به ایزوترم لانگمیر $(R_p = 0.6807)$ جذب اسید

اما مقایسه مقدار جذب تعادلی حاصل از آزمایشات نشان داد که سینتیک درجه یک شرایط بهتری را برای جذب اسید هیومیک ارائه می‌کند (۲۸). که با یافته‌های این مطالعه متفاوت است. TiO_2 و همکاران از آمینوپروپیل برای حذف اسید هیومیک از محیط‌های آبی استفاده کردند، معادلات درجه یک و درجه دو لاگ‌گرن را برای بررسی سینتیک جذب اسید هیومیک استفاده کرده و گزارش کردند که جذب اسید هیومیک از سینتیک درجه دو کاذب تبعیت می‌کند (۲۹).

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که حذف اسید هیومیک تحت تاثیر pH بخصوص pHهای اسیدی است و بمنظور رسیدن به نقطه حذف بهینه اسید هیومیک بایستی pH را کنترل و به شرایط اسیدی نزدیک نمود. نتایج نشان داد که مقدار جذب بهینه برای حذف اسید هیومیک به وسیله نانوذره سیلیکون 0.25 g/L است و با افزایش میزان جذب راندمان حذف کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که به علت ساختار خاص نانوذره سیلیکون زمان بهینه برای جذب ۱۰ دقیقه اولیه فرایند جذب است. داده‌های تعادلی فرایند جذب اسید هیومیک بر روی نانوذره سیلیکون از مدل فروندلیچ نسبت به لانگمیر بهتر پیروی می‌کند. همچنین سینتیک جذب از مدل سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. این مطالعه نشان داد که نانوذره سیلیکون با توجه به غیر سمی و طبیعی بودنش عملکرد قابل توجهی در حذف اسید هیومیک در محیط‌های آبی می‌تواند داشته باشد.

هیومیک بر روی سیلیکون را بهتر توصیف می‌کند. این حاکی از آن است که جذب اسید هیومیک بر روی نانو ذره سیلیکون به صورت تک لایه است. با توجه به ثابت‌های ایزوترم که در جدول شماره ۳ ارائه شده است، k_f برابر ۳۳۴ به دست آمده که نشان‌دهنده انرژی بالای جذب اسید هیومیک توسط سیلیکون است. q_m بدست آمده از مدل لانگمیر نشان‌دهنده مقدار نانوذره لازم برای تشکیل تک لایه است که طبق جدول ۳ (۱۹/۵۳) بدست آمده است. و ضرایب n و k به ترتیب با -0.36 و -0.87 نشان‌دهنده شیب منفی و نسبت عکس بین ماده جذب‌شونده و مقدار باقیمانده ماده جذب‌شونده در نمونه است.

سینتیک جذب

سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۲۶ و ۲۷). مقادیر (R^2, q_e, K) برای سینتیک جذب مرتبه شبه اول و سینتیک جذب مرتبه شبه دوم محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده است. مدل سینتیک درجه دوم با توجه به ضرایب تبیین 0.9936 به خوبی نتایج را پوشش می‌دهد. مطالعات انجام شده توسط Wang و همکاران که از زئولیت طبیعی برای جذب اسید هیومیک استفاده کردند نشان داد که هرچند ضریب همبستگی سینتیک جذب اسید هیومیک در مدل سینتیک درجه یک و درجه دو تفاوت چندانی ندارند.

جدول ۳: ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر و مدل سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو در جذب اسید هیومیک بر روی نانو ذره سیلیکون

ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیچ			مدل های سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو		
فروندلیچ		لانگمیر	درجه دوم		درجه اول
K	۳۳۴	b	-۰/۸۷	K	۰/۱۱
N	-۰/۳۶	q_m	۱۹/۵۳	q_e	۲۶۵
R^2	۰/۸۰	R^2	۰/۶۴	R^2	۰/۶۷

تشکر و قدردانی

انجام رسیده است. بدین وسیله از همکاری تمامی عزیزان تشکر و قدر دانی بعمل می‌آید.

پژوهش حاصل پروژه تحقیقاتی دانشجویی مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان تحت عنوان "بررسی کارایی نانو ذرات سیلیکون در حذف اسید هیومیک از آب" می‌باشد که با مساعدت معانت تحقیقات و فناوری این دانشگاه به

منابع

1. Feng J, Zhu BW, Lim TT. Reduction of chlorinated methanes with nano-scale Fe particles: Effects of amphiphiles on the dechlorination reaction and two-parameter regression for kinetic prediction. *Chemosphere*. 2008;73(11):1817–23.
2. Zhan Y, Zhu Z, Lin J, Qiu Y, Zhao J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *Journal of Environmental Sciences*. 2010;22 (9):1327-34.
3. Lu J, Li Y, Yan X, Shi B, Wang D, Tang H. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;347(1-3):90–96.
4. Li CH, Dong Y, Wu D, Peng L, Kong H. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water. *Applied Clay Science*. 2011;52(4):353–57.
5. Assemi SH, Hartley PG, Scales PJ, Beckett R . Investigation of adsorbed humic substances using atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering*. 2004;248(1-3):17–23.
6. Eggins BR, Palmer FL, Byrne JN. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. *Water Research*. 1997;31(5):1223-26.
7. Vreysen S, Maes A. Adsorption mechanism of fulvic acid onto freeze dried poly(hydroxo aluminum) intercalated bentonites. *Applied Clay Science*. 2006;32:190–96.
8. Chen CH, Wang X. Sorption of Th (IV) to silica as a function of pH, humic/fulvic acid, ionic strength, electrolyte type. *Applied Radiation and Isotopes*. 2007;65(2):155–63.
9. Liang L, Luo L, Zhang SH. Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on SiO₂ particles at nano- and micro-scales. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;384(1–3):126–30.
10. Liu X, Wazne M, Chou T, Xiao R, Xu SH. Influence of Ca²⁺ and Suwannee River Humic Acid on aggregation of silicon nanoparticles in aqueous media. *Water Research*. 2011;45(1):105-12.
11. Majewski PJ. Removal of organic matter in water by functionalised self-assembled monolayers on silica. *Separation and Purification Technology*. 2007;57(2):283–88.
12. Hizal J, Apak R. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;295(1):1–13
13. Moriguchi T, Yano K, Tahara M, Yaguchi K. Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;283(2):300–10.
14. Luo D, Wei Yu Q, Yin HR, Qi-Feng Y. Humic acid-bonded silica as a novel sorbent for solid-phase extraction of benzo[a]pyrene in edible oils. *Analytical Chemical Acta*. 2007;588(2):261-67.
15. Summers RS. *Strategies and Technologies for Meeting SDWA Requirements*. USA: CRC Press; 1993.
16. Singer PC. *Formation and Control of Disinfection by Production in Drinking Water*. USA: American water works Association; 1999.
17. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
18. Zhuravlev LT. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev mode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000;173(1-3):1–38.
19. Chen KL, Elimele CM. Interaction of fullerene (C₆₀) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces: measurements, mechanisms, and environmental implications. *Environmental Science and Technology* 2008;42(20):7607–14.
20. Weng YH, Chaung-Hsieh LH, Lee HH, Li KC, Huang CP. Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;B122(2):171–76.
21. Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;349(1):256-64
22. Rostamian R , Najafi M, Rafati AA. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics,

- isotherms and error analysis. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 171(3):1004–11.
23. Mahmoud ME, Yakout AA, Abdel-Aal H, Osman MM. Enhanced biosorptive removal of cadmium from aqueous solutions by silicon dioxide nano-powder, heat inactivated and immobilized *Aspergillus ustus*. *Desalination*. 2011; 279(1-3):291-97.
24. Mahvi AH, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. *American Journal Applied Sciences*. 2004;1(4):321-26.
25. Aksu AAY, Kabasakal E, Tezer S. Equilibrium modeling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research*. 2002; 36(2):3063-73.
26. Lagergren S. Theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Vetenskapsakad Handl*. 1898;24(4):1–39.
27. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999;34(5):451–65.
28. Wang S, Terdkiatburana T, Tadé MO. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Separation and Purification Technology*. 2008;62(1):64-70.
29. Tao Q, Xu Z, Wang J, Liu F, Wan H, Zheng S. Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;131(1-3):177-85.

Assessing the performance of silicon nanoparticles in adsorption of Humic acid in water

Mohammad Malakootian^{1*}, Laleh Ranandeh Kalankesh²

¹ Environmental Health Engineering Research Center, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

² Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

8 October 2012

20 July 2012

Abstract

Background and Objective: Humic substances in drinking water react with chlorine and form carcinogenic compounds. Humic acid is a principal component of humic substances and its separation from surface waters is crucial. Adsorption process is among different methods for separation of humic acid from surface waters and because of its simple and economical nature it has attracted considerable attention. The aim of this research was to examine performance of silicon nanoparticles in adsorption of humic acid in water.

Materials and Methods: Experimental study was conducted on both synthetic and real water samples collected from Zarrineh Rood River, Tabriz before its entrance to water treatment process. We used instantaneous sampling method. The chemical quality of crude sample and its humic acid was determined and then the influence of pH, adsorbent amount, and time on the removal of humic acid was evaluated. Therefore, the optimal conditions for each of these parameters were determined. In order to get better insight into the process of adsorption, the adsorption kinetic and equilibrium isotherm were studied. We measured humic acid concentration and TOC using spectrophotometer (Shimadzu /UV-1800, Japan) at a wavelength of 254 nm and TOC analyzer (Shimadzu model TOC-VCSH) measured. SPSS software and regression were used for data analysis.

Results: At pH=4, retention time of 10 minutes, adsorbent amount of 0.25 g/L, we found that the highest percentage of humic acid adsorption was 88.4 and 81.8 for synthetic and real solutions respectively. The finding revealed that the removal of humic acid follows Freundlich isotherm ($R_2=0.8172$) and the second order kinetic model ($R_2=0.9936$).

Conclusion: Removal in both real and synthetic solutions was less due to the reaction of influencing factors. However, considering the high percentage of humic acid removal under optimal conditions and its comparison with other methods, the removal of humic acid using SiO₂ can be considered as an efficient method.

Key words: Humic acid, SiO₂ nano particle, Adsorption isotherm

*Corresponding Author: m.malakootian@yahoo.com
Tel: +98 341 3205074 Fax: +98 341 3205128